

Orsaker till säsongsvariation av arsenik i Lillesjön

Reasons for seasonal variation of arsenic in lake Lillesjön

Jacob Areskog



Kandidatuppsats i miljövetenskap
Kandidatprogrammet – Biologi och markvetenskap

Examensarbeten, Institutionen för mark och miljö, SLU
2016:08

Uppsala 2016

Orsaker till säsongsvariation av arsenik i Lillesjön

Reasons for seasonal variation of arsenic in lake Lillesjön

Jacob Areskog

Handledare: Dan Berggren Kleja, institutionen för mark och miljö, SLU

Biträdande handledare: Måns Lindell, Länsstyrelsen i Jönköpings län

Examinator: Jon-Petter Gustafsson, institutionen för mark och miljö, SLU

Omfattning: 15 hp

Nivå och fördjupning: Grundnivå, G2E

Kurstitel: Självständigt arbete i miljövetenskap - kandidatarbete

Kurskod: EX0688

Program/utbildning: Kandidatprogrammet Biologi och miljövetenskap 180 hp

Utgivningsort: Uppsala

Utgivningsår: 2016

Omslagsbild: Lillesjön 2016, foto författaren

Serietitel: Examensarbeten, Institutionen för mark och miljö, SLU

Delnummer i serien: 2016:08

Elektronisk publicering: <http://stud.epsilon.slu.se>

Nyckelord: förorenad sjö, anaerob mekanism, restaurering, Giffri miljö, bioturbation

Sveriges lantbruksuniversitet
Swedish University of Agricultural Sciences

Fakulteten för naturresurser och jordbruksvetenskap
Institutionen för mark och miljö

Abstract

Sweden has established 16 environmental quality objectives to attain a sustainable development, one of them is A Non-Toxic Environment. The county administrative board of Jönköping is working together with Nässjö county in harmony with the directions from the environmental quality objective to remediate the contaminated area in Grimstorp, Nässjö county. The contamination erupts from a wood preservation operation whereas the use of toxic substances such as arsenic and polycyclic aromatic hydrocarbons has severely contaminated the soil. Large amounts of arsenic have found its way to the closely situated Lillesjön. The arsenic content of the lake water is displaying a yearly seasonal pattern with the highest concentrations, around 8 µg/L, in August and September. Nässjö county has proposed to biomanipulate the lake in order to reduce the resuspension of arsenic containing sediments. The objective of this bachelor thesis is to investigate, through literature and measurements of parameters in Lillesjön during March 2010 to December 2011, if there is an alternative or additional mechanism to resuspension that is causing the release and seasonal pattern of arsenic in Lillesjön. Covariance and positive significant correlations were found between arsenic-iron, arsenic-manganese and arsenic-phosphorus, which together with measured oxygen-saturation in the lake, implies an anaerobic mechanism for the release and seasonal variation of arsenic in Lillesjön. No significant correlations were found between turbidity and other parameters which implies that the water's clarity, and thus the particle content, was not related to the arsenic content of the water. Before the assessed biomanipulation an experimental set-up with sediment samples from Lillesjön incubated under differing chemical conditions should be executed in order to confirm an anaerobic release mechanism of arsenic.

Keywords: contaminated lake, anaerobic mechanism, remediation, A Non-Toxic Environment, bioturbation

Sammanfattning

Sverige har satt upp 16 nationella miljö kvalitetsmål för en hållbar samhällsutveckling, ett av dessa är Giftfri miljö. Mot bakgrund av miljömålet jobbar Länsstyrelsen i Jönköpings län tillsammans med Nässjö kommun och Naturvårdsverket med att identifiera och sanera den mark i Grimstorp, Nässjö kommun, där en tryckimpregneringsverksamhet förorenat marken med främst arsenik och polycykliska aromatiska kolväten. Läckage av föroreningar har skett till intilliggande Lillesjön där halten arsenik i vattnet uppvisar en säsongsvariation under året med högst halter i augusti och september på omkring 8 µg/L. För att minska resuspensionen av arsenikhaltiga sediment i Lillesjön har det föreslagits att en biomanipulation av sjön ska utföras. Syftet med föreliggande examensarbete är att undersöka, med stöd av litteratur och mätningar utförda i Lillesjön mellan mars 2010 och december 2011, om det finns en ytterligare eller alternativ mekanism till resuspension som kan förklara arseniks frigörelse och säsongsvariation i Lillesjön. Samvarians och signifikanta positiva korrelationer mellan arsenik-järn, arsenik-mangan och arsenik-fosfor tillsammans med mätningar av syremättnad i Lillesjön tyder på en anaerob mekanism för arseniks frigörelse. Ingen signifikant korrelation mellan turbiditet och övriga parametrar fanns vilket tyder på att vattnets grumlighet, och således dess partikelhalt, inte är kopplat till halten arsenik. Innan den föreslagna biomanipuleringen kan en försöksuppställning med sedimentprover från Lillesjön sättas upp där halten arsenik mäts under olika kemiska förhållanden för att kunna bekräfta en anaerob mekanism för arseniks frigörelse.

Nyckelord: förorenad sjö, anaerob mekanism, restaurering, Giftfri miljö, bioturbation

Förord

Följande examensarbete har gjorts inom ramen för ett självständigt arbete på kandidatnivå, 15 högskolepoäng, på programmet biologi och miljövetenskap vid SLU, Uppsala. Arbetet har skrivits vid institutionen för mark och miljö och i samarbete med Länsstyrelsen i Jönköpings län. Det finns en rad personer jag vill tacka i samband med detta examensarbete. Till att börja med vill jag tacka min externa handledare Måns Lindell och Bernhard Jaldemark på Länsstyrelsen i Jönköping för att ni möjliggjorde examensarbetet och gav värdefulla synpunkter under arbetets gång. Tack också till resten av Vattenenheten på Länsstyrelsen i Jönköping för ett varmt välkomnande. Stort tack riktar också till Dan Berggren Kleja för att du ställde upp som handledare med allt vad det innebär och till examinator Jon Petter Gustafsson. Vidare vill jag rikta ett tack till min sambo Stina som har stått ut med pendlingen fram och tillbaka till Jönköping under arbetets gång. Stort tack också till min familj och vänner som har varit ett ovärderligt stöd under arbetet. Tack!

Jacob Areskog

Uppsala och Jönköping, 2016

Innehållsförteckning

1	Introduktion	7
1.1	Syfte och frågeställning	8
1.2	Avgränsning	9
2	Bakgrund och teori	10
2.1	Arsenik i berggrunden	10
2.2	Arseniks förekomst och användningsområden	10
2.3	Gränsvärde för arsenik	10
2.4	Arseniks fysikalkemiska egenskaper	10
2.4.1	Redox och pH och dess inverkan på arsenik	11
2.4.2	Oorganisk arsenik	12
2.4.3	Organisk arsenik	12
2.5	Arseniks toxicitet	13
2.6	Adsorption av arsenik i mark och sediment	13
2.7	Arsenik i miljön	14
2.7.1	Arsenik i mark	14
2.7.2	Arsenik i den akvatiska miljön	15
3	Material & Metod	17
3.1	Material	17
3.2	Statistisk behandling	17
3.3	Lillesjön	17
4	Resultat	19
4.1	Halt arsenik i Lillesjöns utlopp	19
4.2	pH	20
4.3	Temperatur och syremättnad	21
4.4	Korrelations- och regressionsanalys	21
4.5	Samvariation mellan arsenik, järn, mangan och fosfor	23
4.5.1	Arsenik och järn	23
4.5.2	Arsenik och mangan	23
4.5.3	Arsenik och fosfor	24
4.5.4	Järn och fosfor	25
4.6	Halt löst och partikulärt bunden arsenik	25
4.7	Arsenik och turbiditet	26
5	Diskussion	27

5.1	Fysikalkemisk analys av Lillesjön	27
5.2	Säsongsvariation av arsenik i Lillesjön	27
5.3	Anaerob mekanism för frigörelse av arsenik	28
5.4	Alternativa mekanismer för frigörelse av arsenik i Lillesjön	30
5.5	Förslag till framtida studier av Lillesjön	32
5.6	Åtgärdsförslag till Lillesjön	32
6	Slutsats	34
	Litteraturförteckning	35
	Bilaga 1 – Halt fosfor, mangan, arsenik och järn samt pH och turbiditet mellan mars 2010-december 2011, Lillesjöns utlopp	40
	Bilaga 2 – Temperatur och syremättnad i Lillesjöns mitt	41
	Bilaga 3 – Halt arsenik i Lillesjöns utlopp 2008-2016	42

1 Introduktion

Ett av riksdagens 16 uppsatta miljö kvalitetsmål är Giftfri miljö. Enligt riksdagens definition av miljömålet ska halterna av naturligt förekommande ämnen vara nära bakgrundsnivåerna och inte hota vare sig människor eller miljö. Länsstyrelsen i Jönköpings län arbetar tillsammans med kommuner i länet med att undersöka och sanera platser där olika typer av verksamheter har lämnat föroreningar efter sig i miljömålets regi. En av preciseringarna i miljömålet är att förorenade områden i så stor utsträckning som möjligt ska vara åtgärdade så att de inte utgör något hot gentemot människors hälsa eller miljö (Länsstyrelsen i Jönköpings län 2014).



Figur 1. Giftfri miljö. Illustratör: Tobias Flygar, med tillstånd från Naturvårdsverket (2016).

I Grimstorp i Nässjö kommun, Jönköpings län, bedrevs under 1920-1960 talet en tryckimpregneringsverksamhet som kraftigt förorenat marken med det giftiga grundämnet arsenik (As) och polycykliska aromatiska kolväten (PAH: er). Lillesjön, som ligger strax söder om området, utgör grund- och ytvattenrecipient för området där den f.d. impregneringsverksamheten bedrevs och har på det sättet förorenats. Nässjö kommun har tillsammans med Länsstyrelsen i Jönköping och Naturvårdsverket samarbetat för att få bukt med föroreningsproblematiken i området. Under 2011-2012 utfördes ett omfattande marksaneringsarbete på den tomt där verksamheten var belägen. Stora jordmassor forslades bort och ersattes med rena massor och grund- och ytvattnet renades innan det leddes till Lillesjön. Den totala kostnaden för projektet var cirka 125 miljoner kronor som finansierades med bidrag från staten tillsammans med Nässjö kommun (DGE mark och miljö 2012).

Stora mängder arsenik har tillförts Lillesjön under och efter driften av impregneringsverket. Medelhalten arsenik i sedimenten i Lillesjön ligger över den av Naturvårdsverkets använda halt på 100 mg/kg torrs substans för akuttoxisk halt för människor. Enligt beräkningar uppgår den totala mängden arsenik till omkring 1700-2000 kg i sjön, varav uppskattningsvis 350-400 kg föreligger i de ytligaste sedimenten

(Golder Associates 2012). Den interna cirkulationen (dvs. frigörelse och fastläggning) av arsenik i Lillesjön är stor vilket motverkar den naturliga återhämtningen. Medelhalten av arsenik i den fria vattenmassan varierar från omkring 3 till 8 µg/L med högst halter under sensommaren (augusti/september) (Golder Associates 2012). Trots den omfattande marksaneringen som utfördes på den tomt där impregneringsverksamheten bedrevs märks inga tydliga effekter på att den interna cirkulationen av arsenik minskar i Lillesjön (Golder Associates 2012). År 2014 föreslog Nässjö kommun att genomföra en biomanipulering i Lillesjön för att minska den resuspension av arsenikhaltiga sediment som sker i Lillesjön (Nässjö kommun 2016). Biomanipuleringen syftar till att avlägsna de fiskar som genom bioturbation, dvs. omrörning av sedimenten genom födosök, stör sedimenten och på det sättet hindrar arseniken från att fastläggas i djupare sediment (Nyström 2013).

1.1 Syfte och frågeställning

Föreliggande examensarbete utförs i samarbete med Länsstyrelsen i Jönköpings län. Uppsatsen syftar till att besvara frågan om det finns en ytterligare eller alternativ mekanism än resuspension av sediment som kan förklara arseniks frigörelse och säsongsvariation i Lillesjön med högst halter i augusti och september. De hypoteser som ställdes upp lyder som följande:

1. Säsongsvariationen och de förhöjda halterna av arsenik i Lillesjöns utlopp kan helt eller delvis kopplas till fysikalkemiska processer (dvs. andra än bioturbation) i Lillesjön. Följande frågeställningar kopplades till hypotesen:

- Om syrefria bottenar finns i Lillesjön kan det då kopplas till de förhöjda halterna av arsenik genom en anaerob mekanism för arseniks frigörelse?
- Korrelerar arsenik med redox-känsliga ämnen som järn, mangan och/eller fosfor?
- Finns det någon korrelation mellan vattnets grumlighet och halten arsenik?

2. Säsongsvariationen och de förhöjda halterna av arsenik i Lillesjöns utlopp är enbart kopplat till bioturbation.

För en ökad förståelse för problemet och de processer som styr arseniks förekomst och egenskaper i miljön har en litteraturstudie genomförts som presenteras i kapitel 2 under bakgrund och teori.

1.2 Avgränsning

Uppsatsen syftar till att svara på frågan om det finns någon ytterligare eller alternativ mekanism än resuspension av sediment genom bioturbation som kan förklara säsongsvariationen av arsenik i Lillesjön med högst halter i augusti och september. Avgränsningar har gjorts på grund av det erhållna datamaterialets beskaffenhet och uppsatsens omfattning. För att möjliggöra en djupare analys av säsongsvariationen och de förhöjda halterna av arsenik i Lillesjöns utlopp gjordes en avgränsning till mätåren 2010-2011 då parametrar som järn, mangan och fosfor var uppmätta. Uppsatsen och slutsatserna gör inte anspråk på att förklara säsongsvariationen övriga år. I litteraturstudien har begränsningar utförts för uppsatsens omfattning och syfte.

2 Bakgrund och teori

2.1 Arsenik i berggrunden

Grundämnet arsenik (As, atomnummer 33) förekommer naturligt i berggrunden och medelhalten i jordskorpan är 1,5-2 mg As/kg och i jord 6 mg As/kg. Arsenik är huvudbeståndsdel i över 200 mineral varav den vanligaste är arsenikkis (FeAsS) som ofta uppträder vid sulfidmalmsfyndigheter (SGU 2005). Andra vanliga arsenikhaltiga mineral är orpiment (As_2S_3) och realgar (AsS) (ibid.). Arsenikhaltiga mineraler förekommer ofta tillsammans med värdefulla övergångsmetaller såsom guld, silver, järn, titan och mangan (Smedley & Kinniburgh 2001). Arsenik finns naturligt över hela Sverige med förhöjda halter kring Skellefteå och Bergslagen orsakat av förekomsten av sulfidmineralrika berggrunder där arsenikhalten kan uppgå till procentuella halter (SGU 2005). Arsenik finns också i sedimentära bergarter och särskilt skiffrar med hög halt organiskt material och kalkrika berggrunder kan innehålla betydande mängder arsenik (ibid.).

2.2 Arseniks förekomst och användningsområden

Arsenik kan finnas naturligt i förhöjda halter i mark och vatten kring områden med en berggrund rik på arsenik och vid områden med hög vulkanisk aktivitet. Vanligare är dock att arseniken har gjorts mer tillgänglig genom olika typer av mänsklig aktivitet såsom från gruvdrift, smältverk och från förbränning av fossilt material (SGU 2005; Adriano 2001). Arsenik har, på grund av sin toxicitet, visat sig vara mycket effektiv vid biologisk bekämpning för olika ändamål och har nyttjats i herbicider, pesticider samt fungicider och har via den vägen spridit sig i den lokala miljön (Smedley & Kinniburgh 2001).

2.3 Gränsvärde för arsenik

WHO har tagit fram ett generellt gränsvärde för arsenik i dricksvatten på 10 $\mu\text{g/L}$ baserat på livstidsrisken för cancer (WHO 2012). Samma gränsvärde är satt av Sverige och EU (Livsmedelsverket 2016).

2.4 Arseniks fysikalkemiska egenskaper

Arsenik befinner sig i grupp 15 i det periodiska systemet i den s.k. kvävegruppen tillsammans med kväve, fosfor, antimon och vismut. Arsenik är en halvmetall och detta återspeglas i dess relativt dåliga egenskaper som ledare för elektricitet och

värme (SGU 2005). Arsenik kan ha oxidationstalen –III (arsin), 0 (elementär), III (arsenit) och V (arsenat) där As(III) och As(V) är de vanligast förekommande oxidationstalen i den naturliga miljön (Adriano 2001, s. 220).

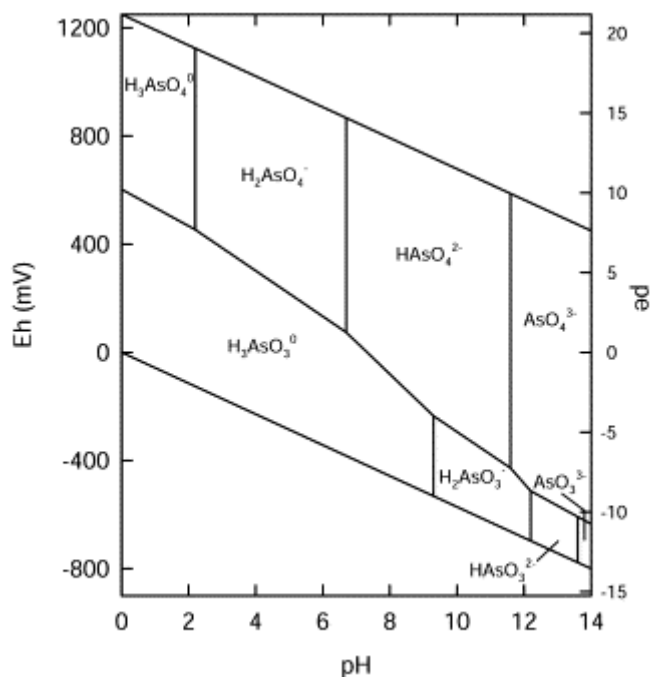
2.4.1 Redox och pH och dess inverkan på arsenik

Redox är en förkortning av reduktion-oxidation och består av en elektronförflyttning mellan två ämnen. Oxidation av ett ämne innebär att elektroner avgår (ämnet oxideras) och reduktion av ett ämne innebär ett upptag av elektroner (ämnet reduceras) (Berggren-Kleja et al. 2006). Den spänningsskillnad som uppstår mellan de reducerande (elektronavgivande) och oxiderande (elektronmottagande) ämnena i ett system kallas för redoxpotential (Eh) och mäts i volt. Ju högre redoxpotential desto större tendens för en reaktion att ske, således kan redoxpotentialen ses som ett mått på drivkraften för en redox-reaktion (ibid.).

Syre (O_2) är det vanligast förekommande oxidationsmedlet som då reduceras till vatten (H_2O). När ett system går från att vara syresatt (aerobt) till syrefritt (anaerobt) måste andra oxidationsmedel nyttjas. Några kvantitativt viktiga elektronmottagare i den naturliga miljön rangordnat efter sjunkande redoxpotential, är nitrat, mangan, järn, sulfat och metan (Branzén et al. 2013). Även arsenat, As(V), kan agera elektronmottagare och då reduceras till arsenit, As(III) (SGU 2005). Redoxpotentialen sjunker allteftersom elektronacceptorerna förbrukas om inga nya (med högre potential) tillförs. Naturligt går redoxprocesser långsamt men kan avsevärt snabbas på av mikrober som katalyserar reaktionen vid sin energiutvinning (Berggren-Kleja et al. 2006).

pH är den negativa tiologaritmen av vätejonsaktiviteten ($pH = -\log [H^+]$) i vatten och ger ett mått på dess surhetsgrad (Branzén et al. 2013). Neutralt vatten har pH 7 och då råder balans mellan försurande vätejoner (H^+) och basiska hydroxidjoner (OH^-). pH reglerar bland annat till vilken grad föreningar är protonerade och styr således dess laddning (Berggren-Kleja et al. 2006).

Arseniks artbildning och mobilitet i den naturliga miljön styrs av rådande förhållanden med avseende på pH och redoxpotential (SGU 2005; Adriano 2001, ss. 249-250). Arseniks artbildning kan ses under varierande pH och redox-förhållanden i Pourboix-diagrammet i Figur 2. Utifrån diagrammet dominerar tre former av arsenik över ett stort pH och redox-spann, As(III) som H_3AsO_3 samt As(V) som $HAsO_4^{2-}$ och $H_2AsO_4^-$ (Smedley & Kinniburgh 2001).



Figur 2. Eh-pH diagram över olika förekomstformer av arsenik i vatten vid 25 °C och 1 bar. Återanvänd med tillstånd från Smedley och Kinniburgh (2001).

2.4.2 Oorganisk arsenik

Väl tillfört miljön genom vittring eller utvinning av arsenikinhållande mineral föreligger arsenik mestadels i oorganisk form som As(V) eller As(III) beroende på den lokala miljöns förutsättningar vad gäller pH och redox-förhållanden. Under kraftigt reducerande förhållanden kan arsin, AsH_3 , bildas som är en giftig och flyktig gas. Denna oxideras i luft till As_2O_3 (SGU 2005). I vatten är den vanligaste oorganiska arsenikföreningen As(III) som H_3AsO_3 . Denna artbildning gynnas av lågt pH och låg redoxpotential (Adriano 2001, ss. 229-232). I vatten med oxiderande förhållanden och högre pH är As(V) den dominerande formen som H_2AsO_4^- eller HAsO_4^{2-} (Berggren-Kleja et al. 2006).

2.4.3 Organisk arsenik

Förutom den organiska arsenik som tillförts miljön via spridningen av exempelvis bekämpningsmedel kan organiska former av arsenik bildas genom upptag och metabolism av organismer. Omvandlingen från oorganisk till organiskt bunden arsenik sker då detta är ett sätt för organismer att värja sig emot arseniks toxiska egenskaper (Adriano 2001, ss.232-236). Några vanliga naturligt förekommande organiska arsenikföreningar är MMA (mono-metyl-arseniksyra) samt DMA (di-metyl-arseniksyra) som bildas genom substitution av en hydroxidgrupp (OH^-) med en metylgrupp (CH_3^-) (ibid.). Arsenik kan också förekomma i mer komplexa organiska molekyler

såsom arsenobetain, arsenokolin samt olika kolhydrater som har arsenik bundet till sig (SGU 2005).

2.5 Arseniks toxicitet

Arsenik har varit känt sedan medeltiden tack vare dess toxiska egenskaper. Mänsklig exponering av arsenik sker främst genom intag av arsenikförorenat dricksvatten och genom konsumtion av mat som på olika sätt är förorenat av arsenik (Adriano 2001, s. 240-249). De oorganiska arsenikföreningarna är generellt giftigare än de organiska föreningarna (SGU 2005). Adriano (2001) listar giftigheten i nedåtgående led enligt följande: As(-III) > oorganisk As(III) > organisk As(III) > oorganisk As(V) > organisk As(V) > elementär As(0). Två generella toxiska mekanismer av arsenik läggs fram i en granskning utförd av Sharma och Sohn (2009). Dels kan arsenit, As(III), änta cellen och binda in till fria tiol-grupper (R-SH) på proteiner och därmed orsaka blockering av viktiga enzymatiska reaktioner i cellen. Bindningen till tiol-grupperna av As(III) kan orsaka oxidativ stress i cellen då enzymer som annars tar hand om reaktiva syreföreningar tappas sin funktion. Arsenat, As(V), som kemiskt påminner om fosfat, kan tas in i cellen av fosfortransportörer och där konkurrera med fosfat vid den oxidativa fosforyleringen av ADP till ATP och därmed störa cellens energiutvinning (Sharma & Sohn 2009). Mänsklig arsenikförgiftning kan vara av både akut och kronisk karaktär beroende av dos. Symptom vid akut arsenikförgiftning inkluderar diarréer, kräkningar och muskelkramper och vid tillräckligt höga doser kan döden inträffa. Kronisk förgiftning av arsenik visar sig främst genom pigmentförändringar i huden och tros vara ett första steg mot att utveckla arsenikinducerad hudcancer. Bevis för att långvarig exponering av arsenik orsakar andra typer av cancer och kardiovaskulära sjukdomar finns (WHO 2012).

2.6 Adsorption av arsenik i mark och sediment

Då arsenik vanligtvis uppträder som en negativt laddad jon styrs dess tillgänglighet mycket av adsorption till positivt laddade ytor i mark och sediment (Adriano 2001, ss. 227-229). Adsorption är den process i vilken ett löst ämne fastnar på en yta i ett medium och desorption den omvända processen. I mark och sediment är detta medium partiklar av både organiskt och oorganiskt ursprung. Adsorption sker dels via jonbyte och dels via ytkomplexbildning. Jonbyte är den process där ett ämne binds genom elektrostatiske krafter till en yta med motsatt laddning. Ytkomplexbildning är den process i vilken ett löst ämne binder in till en yt-grupp på exempelvis ett sekundärt mineral som $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (s). När en katjon bildar yt-komplex avges en H^+ och katjonen binder in till det negativt laddade syret. När en anjon som arsenik binder in avges en OH^- och arsenikjonen binder till den positivt laddade Fe(III). Därav

följer att ytkomplexbildning är starkt pH beroende då adsorption av anjoner gynnas av låga pH-värden och adsorption av katjoner gynnas av höga pH-värden (Berggren-Kleja et al. 2006).

Kvantitativt viktiga adsorbenter av arsenik i mark och sediment är sekundära mineral såsom oxidhydroxider av järn, mangan och aluminium (Adriano 2001, ss. 227-229). Järn och manganoxidhydroxider kan fungera som elektronmottagare vid anaerob nedbrytning av organiskt material. Detta leder till att mineralen löses upp och arsenik mister sin bindningsplats (Berggren-Kleja et al. 2006).

I boken Marklära av Eriksson et al. (2011) ges en översikt av primära mineral i mark och dess vittring till sekundära mineral. Oxidhydroxiderna saknar en permanent laddning men kan ta upp/avge protoner på ytan beroende på omgivande pH vilket skapar en lokal positiv respektive negativ laddning. Oxidhydroxider, eller seskvioxider, kan skrivas med den generella formeln som $M_2O_3 \cdot nH_2O$ där det går en och en halv oxid-jon (O) på vardera metall-jon (M). Vid naturliga pH-värden i mark har ytan, eller syret, tagit upp en proton vilket gör att seskvioxider är kvantitativt viktiga adsorbenter av anjoner (Eriksson et al. 2011, ss. 135-168).

Förmågan för ett löst ämne att adsorberas påverkas också av koncentrationen av ämnen som konkurrerar om samma bindningsplats (Adriano 2001, ss. 227-229). Hashem et al. (2015) visade i sitt experiment att halten As(V) härstammande i sediment ökade i den fria vattenmassan vid en ökad tillsats av fosfat. Ökningen av As(V) vid en ökad tillsats av fosfat berodde av att fosfat konkurrerade med arsenat om samma bindningsplatser (Hashem et al. 2015).

2.7 Arsenik i miljön

2.7.1 Arsenik i mark

Källan till arsenik i mark styrs dels av geologiska förutsättningar, det vill säga om berggrunden i området innehåller arsenikhaltiga mineral, och dels av antropogena källor av arsenik såsom närheten till exempelvis gruvor, smältverk eller tryckimpregneringsanläggningar (Adriano 2001, ss-254-256; SGU 2005). Väl vittrad eller tillförd till marken föreligger arsenik främst som arsenat (As(V)) under oxiderande (syrerika) förhållanden och som arsenit (As(III)) under reducerande (syrefattiga) förhållanden (Berggren-Kleja et al. 2006). Under oxiderande förhållanden och då arsenik föreligger som As(V) görs denna mindre tillgänglig genom ytkomplexbildning på positivt laddade ytor såsom järn och manganoxidhydroxider. Bindning till organiskt material och kantpartier på lerpartiklar kan också förekomma (Adriano

2001, ss. 227-229). Enligt Signes-Pastor et al. (2007) är arseniks uppträdande i mark intimt sammankopplat med det av järn. Experiment där halter arsenik och järn i marklösning uppmättes under varierande redoxpotentialer visade att de båda ämnena hade sin maximala koncentration i marklösning vid ett redox-intervall på 50-(-)150 mV. De två mekanismerna föreslogs vara 1) reduktion av As(V) till As(III) och påföljande desorption från järnoxidhydroxider och 2) reduktion och upplösning av järnoxidhydroxider med konsekvensen att både lösligt järn och arsenik gick ut i marklösning (Signes-Pastor et al. 2007).

Sveriges geologiska undersökning har tagit fram medianvärdet för arsenik i svensk morän och bestämt den till 3,1 mg As/kg, den varierar dock mellan 0,1-778 mg As/kg (SGU 2005). Naturligt förhöjda halter av arsenik i marklösningen i Sverige förekommer i basiska kalkrika jordar med högt pH såsom på södra Öland, Östergötland, Skåne och Uppsala samt i sura sulfidrika jordar i Bergslagen och uppe i norr kring Skellefteå (ibid.).

2.7.2 Arsenik i den akvatiska miljön

Arsenik tillförs den akvatiska miljön dels genom vittring av arsenikhaltiga mineral och transport med grundvatten och dels från antropogent betingade källor såsom utsläpp från gruvor och smältverk (SGU 2005). Väl i vatten är det en rad processer som styr arseniks artbildning och mobilitet. Vattnets pH och redox-förhållanden påverkar i vilken form arsenik förekommer. Grovt sett föreligger arsenik som As(V) i oxiderande vatten över ett stort pH-spänn. pH influerar till vilken grad As(V) är protonerad, och vid pH 7 under oxiderande förhållanden föreligger As(V) som H_2AsO_4^- eller HAsO_4^{2-} . Vid reducerande förhållanden och låga pH-värden dominerar As(III) i form av H_3AsO_3 (Berggren-Kleja et al. 2006). I vatten kan även organiska former av arsenik påträffas såsom MMA och DMA (ibid.)

Precis som i mark styrs tillgängligheten av arsenik i vatten också av förekomsten av partiklar vars yta arsenik kan adsorberas till. Wetzel (2001, ss. 631-632) beskriver hur sediment i sjöar huvudsakligen består av tre komponenter. Dessa är 1) mer eller mindre nedbrutet organiskt material, 2) partikulära mineral såsom karbonater, ler, silikater och metalloxidhydroxider samt 3) partikulärt mineral från exempelvis diatomära skal samt vissa kalciumkarbonater (ibid.). Genom sedimentens beskaffenhet med avseende på laddade ytor utgör sjöars sediment generellt en viktig sänka för giftiga metaller, inklusive arsenik (SGU 2005). Enligt Belzile och Tessier (1990) och Widerlund och Ingri (1995) är järn en viktig bärarfas för arsenik i akvatiska system. Järnoxidhydroxiderna fungerar som en sänka för arsenik då de binds genom ytkomplexbildning vid syresatta förhållanden och så småningom sedimenterar på botten. Väl i sedimenten kan arsenik, tillsammans med järn, transporteras både

nedåt och uppåt i profilen beroende av redox-förhållandena. Vid reducerande förhållanden reduceras järnoxidhydroxiderna och järn och arsenik transporteras uppåt i sedimentprofilen för att fastläggas i oxiderande lager vid sedimentytan (Belzile & Tessier 1990; Widerlund & Ingri 1995). Brannon och Patrick (1987) publicerade resultat av mätningar utförda i rena och arsenikförorenade sediment under anaerob och aerob inkubation. Halten arsenik i sedimentens porvatten var betydligt högre vid anaeroba förhållanden (max 69,5 %) än vid aeroba förhållanden (17,1 %) vilket indikerar immobilisering av arsenik genom adsorption till oxidtytor vid oxiderande förhållanden (Brannon & Patrick 1987). Vidare föreslår de att arsenik, främst i form av As(III) kan frigöras från sediment till den fria vattenmassan om anaeroba förhållanden råder i de båda miljöerna (Brannon & Patrick 1987).

Naturvårdsverket (2007, bilaga A, s. 132) har uppskattat en naturlig bakgrundshalt på 2 µg/L i svenska sjöar. Bakgrundshalten kan skilja sig markant mellan olika områden vilket bör tas med i bedömningen av ett vatten (Naturvårdsverket 2007, bilaga A, s.132).

3 Material & Metod

3.1 Material

Examensarbetet är en litteraturstudie kombinerat med datagranskning av material tillhandahållet från Länsstyrelsen i Jönköpings län. Den områdesspecifika litteratur för Lillesjön som använts består av rapporten Riskbedömning från det av Nässjö kommun och Länsstyrelsen i Jönköping upphandlade konsultbolaget Golder Associates (2012). Den litteratur som använts som berör arsenik och dess förekomst och egenskaper i miljön består av vetenskapliga publikationer sökta i databasen Web of Science, rapporter från Naturvårdsverket, Sveriges Geologiska Undersökning (SGU), Sveriges Geotekniska Institut (SGI) samt facklitteratur såsom Limnology av Wetzel (2001), Trace Elements in Terrestrial Environments av Adriano (2001) och Marklära av Eriksson et al. (2011).

Rådata har tillhandahållits från Länsstyrelsen i Jönköpings län och består av mätningar av diverse parametrar (As, Fe, Mn, P, O₂, pH, turbiditet) mellan mars 2010 och december 2011 utförda av Länsstyrelsen i Jönköpings län och konsultbolaget Golder Associates. Mätningar av de olika ämnenas halter utfördes på ofiltrerade prover vilket medför att både partikulärt bundna samt lösta fraktioner av ämnena har analyserats. För att belysa den säsongsvariation av arsenik som sker i Lillesjön framställdes ett 95 %-konfidsensintervall baserat på mätningar utförda mellan juni 2008 och mars 2016.

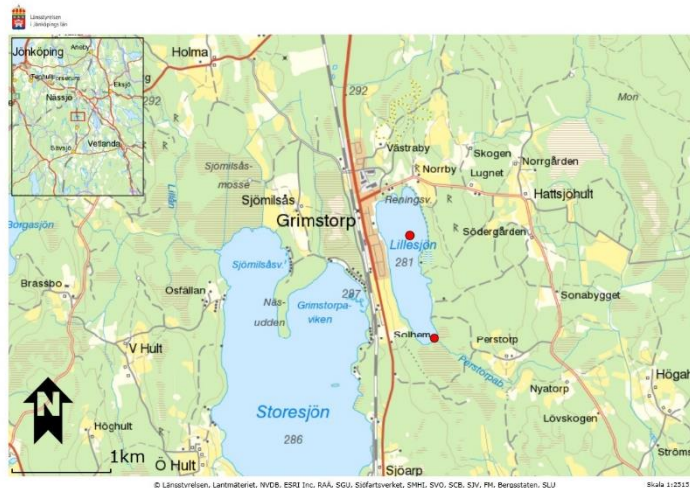
3.2 Statistisk behandling

Strukturering samt visualisering av erhållen rådata har utförts i Microsoft Excel. Den statistiska behandlingen har utförts i Minitab 17.2.1 där t-test, Pearson-korrelationer, regressionsanalys, signifikansnivå samt konfidsensintervall har beräknats och framställts. Tolkning av den statistiskt behandlade datan har utförts med stöd av boken Dataanalys och hypotesprövning för statistikanvändare av Grandin (2002). Vid hypotesprövning har lägsta signifikansnivån satts till $\alpha=0,05$ där värden under 0,05 betraktats som signifikanta (Grandin 2002).

3.3 Lillesjön

Lillesjön ligger i samhället Grimstorp i södra delarna av Nässjö kommun, Jönköpings län. Sjön är cirka 1,6 km lång och 400 m bred med en yta på cirka 55 ha. Medeldjupet i sjön är cirka 3,1 m och den djupaste punkten är 6,2 m. Lillesjöns

vatten mynnar ut i Perstorpabäcken som via två sjöar mynnar ut i Emån. Emån är ett riksintresse för naturvården tack vare sina höga naturvärden (Golder Associates 2012). Lillesjön är näringspåverkad vilket styrks av höga totalfosforhalter, hög klorofyllhalt samt stor fiskbiomassa. Området runtomkring Lillesjön består mestadels av skogsmark med inslag av jordbruksmark (Golder Associates 2012). De två röda cirkelarna i Figur 3 symboliserar vart de mätningar som använts i föreliggande uppsats är utförda. Den historiska kartan, se Figur 4, markerar var impregneringsverksamheten var belägen.



Figur 3. Karta över området. Den norra pricken i Lillesjön motsvarar Lillesjöns mitt och den södra Lillesjöns utlopp. © Lantmäteriet I2014/00764.

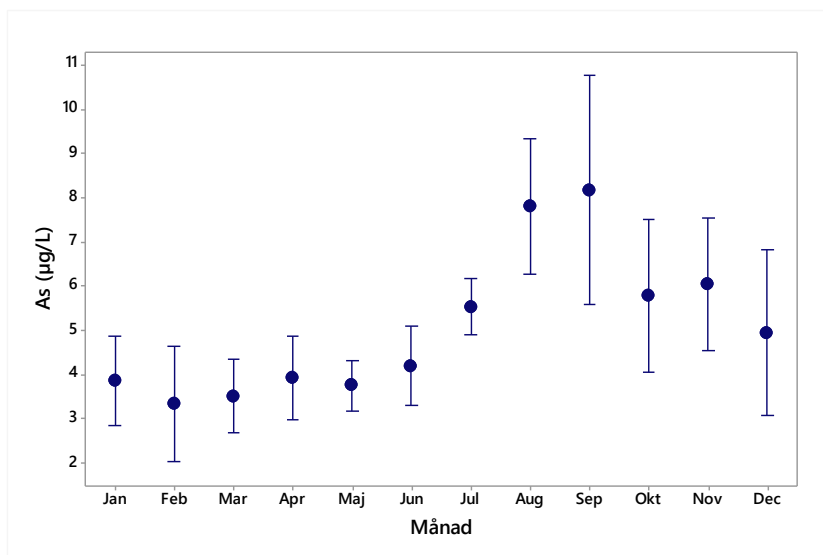


Figur 4. Impregneringsanläggningen strax norr om Lillesjön. © Lantmäteriet I2014/00764.

4 Resultat

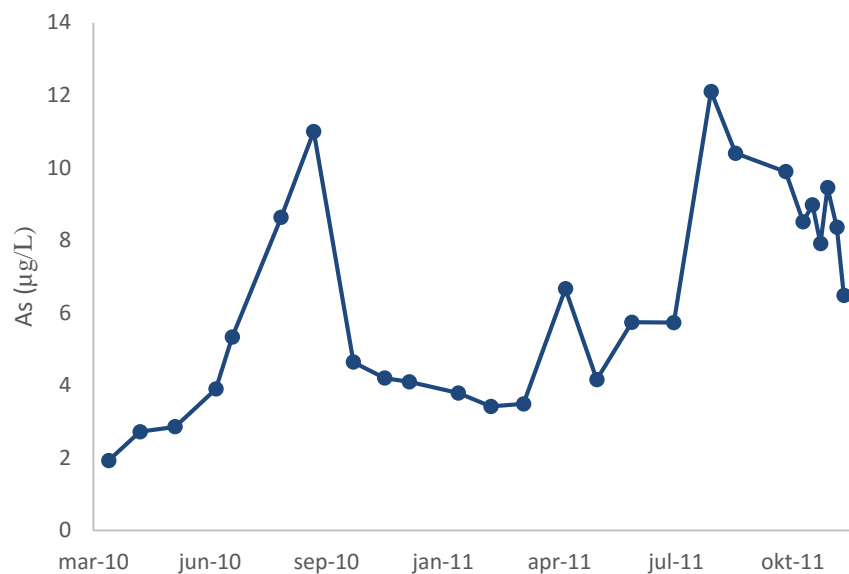
4.1 Halt arsenik i Lillesjöns utlopp

Medelhalten arsenik månadsvis mellan 2008-2016 i Lillesjöns utlopp varierade mellan omkring 3-8 $\mu\text{g/L}$, se Figur 5. Halten arsenik är som högst i augusti och september för att sedan sjunka under hösten och stabiliseras till vinter och vår.



Figur 5. 95-% konfidensintervall för halten arsenik i Lillesjöns utlopp, 2008-2016. $n=115$.

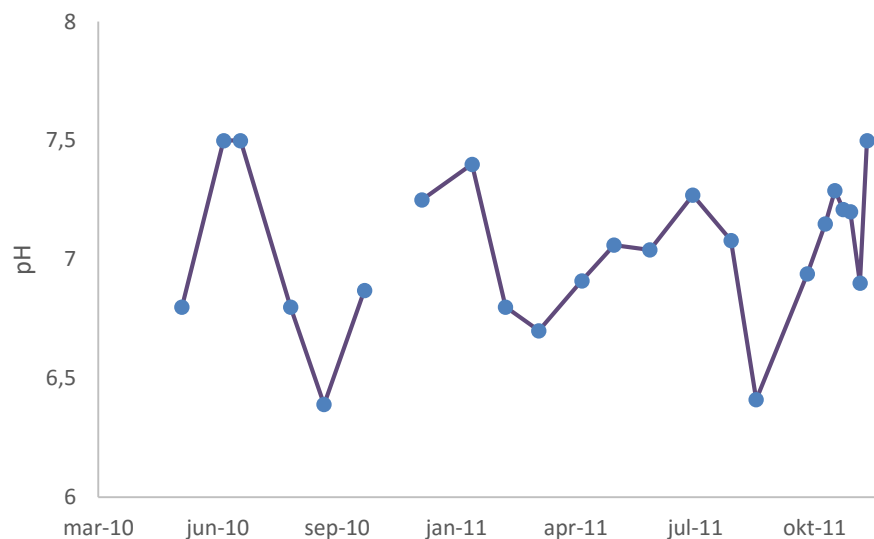
Halten arsenik i Lillesjöns utlopp mellan 2010-2011 varierar mellan 2 och 12 $\mu\text{g/L}$ med högst värden i september 2010 och augusti 2011, se Figur 6. Från september 2010 sjunker halten arsenik för att plana ut under vintern/våren. I april 2011 syns en temporär ökning av halten arsenik. Under sommaren stiger halten för att i augusti 2011 ligga på cirka 12 $\mu\text{g/L}$. Därefter sjunker halten.



Figur 6. Arsenikhalten i Lillesjöns utlopp, 2010-2011. n=26

4.2 pH

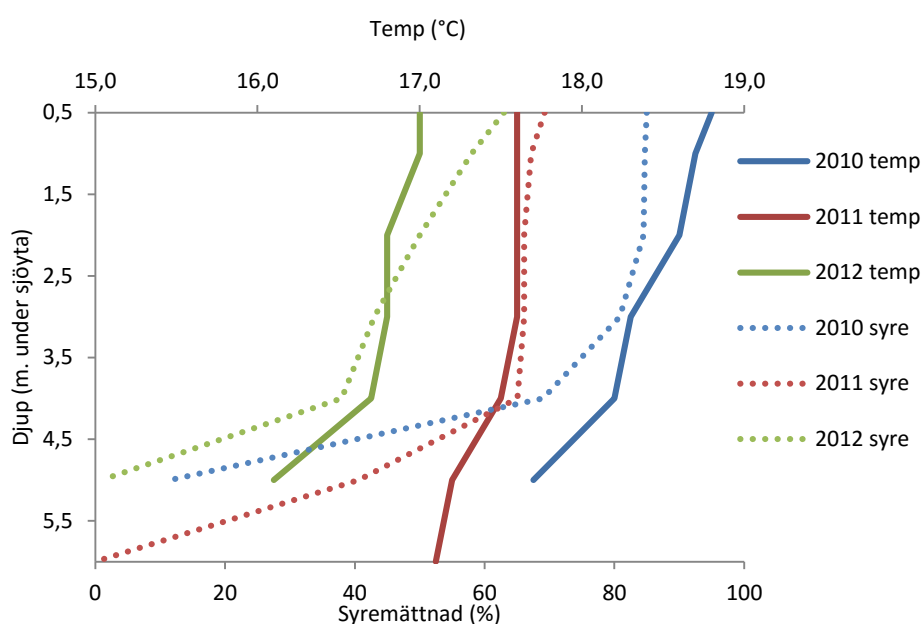
pH i Lillesjöns utlopp under mätåren 2010-2011 varierar mellan cirka 6,5 och 7,5, se Figur 7. De lägre pH-värdena på omkring 6,5 uppmättes i september 2010 och 2011. De högre värdena observerades i juni 2010, januari 2011 och juli 2011 och var då omkring 7,5. Mätdata saknas mellan oktober 2010 och december 2010.



Figur 7. pH i Lillesjöns utlopp, 2010-2011. n=22

4.3 Temperatur och syremättnad

År 2010 och 2012 mättes temperatur och syremättnad ned till 5 meters djup och 2011 ner till 6 meters djup, se Figur 8. I augusti 2010 sjunker temperaturen från omkring 19 °C vid ytan till 18 °C vid botten. 2010 är syremättnaden cirka 80 % vid ytan för att vid cirka 4 meters sjunka mot 0 %. I augusti 2011 var temperaturen vid ytan cirka 17,5 °C för att mellan 3 och 4 meters sjunka mot 17 °C. Samma år var syremättnaden cirka 70 % vid ytan ner till cirka 4 meters djup för att där sjunka mot 0 %. 2012 var temperaturen 17 °C vid ytan för att sjunka till omkring 16 °C på 5 meters djup. Samma år sjunker syremättnaden från cirka 60 % vid ytan ner mot 4 meters djup för att där kraftigare sjunka mot 0 %.



Figur 8. Temperatur och syremättnad med djupet i Lillesjöns mitt. Augustivärden 2010, 2011 och 2012.

4.4 Korrelations- och regressionsanalys

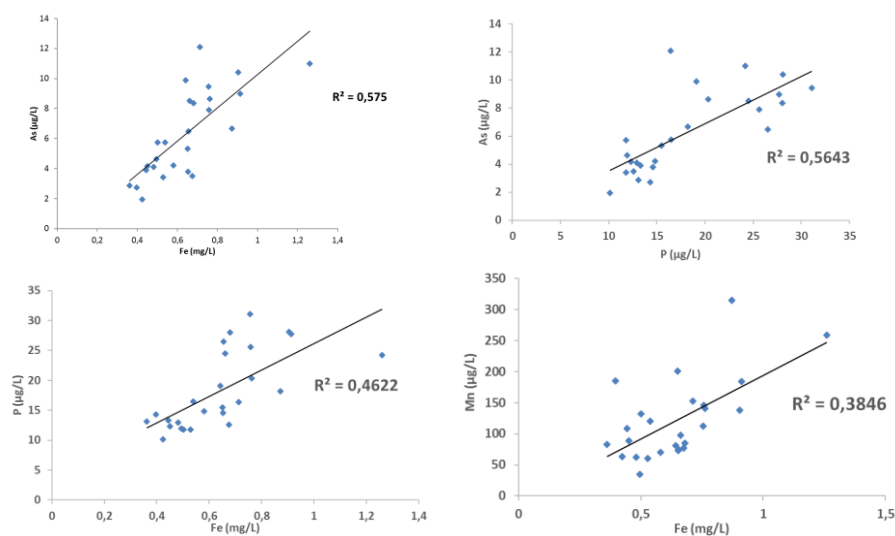
Pearsonkorrelation mellan olika parametrar under mätperioden 2010-2011 och dess signifikans redovisas i Tabell 1. Signifikansnivån har satts till $\alpha=0,05$, varvid p -värden över detta har betraktats som icke-signifikanta. Signifikanta korrelationer är fetmarkerade, se tabell 1. Starka signifikanta korrelationer finns mellan As-Fe ($r=0,75$) och As-P ($r=0,751$). Måttligt starka signifikanta korrelationer finns mellan Fe-Mn ($r=0,620$) och Fe-P ($r=0,680$). Korrelationen As-Mn är svag men signifikant

på 0,05-nivå ($r=0,398$) och korrelationen mellan Mn-P är svag samt icke signifikant ($p>0,05$). Inga signifikanta korrelationer fanns mellan turbiditet och övriga parametrar. De två högsta korrelationerna fanns mellan As-turbiditet (0,339) och P-turbiditet (0,357), se Tabell 1.

Tabell 1. Pearson-korrelationer (r), och signifikans (p), mellan As, Fe, Mn, P och turbiditet utförda i Minitab, $n=26$. Approximativ normalfördelning antas baserat på CGS (centrala gränsvärdessatsen, $n>20$) (Grandin 2002).

	As	Fe	Mn	P
As	-	-	-	-
Fe	0,75 ($<0,001$)	-	-	-
Mn	0,398 (0,044)	0,620 ($<0,001$)	-	-
P	0,751 ($<0,001$)	0,680 ($<0,001$)	0,278 (0,169)	-
Turbiditet	0,339 (0,123)	0,136 (0,547)	0,176 (0,435)	0,357 (0,103)

Resultat från linjär regressionsanalys mellan Fe-As, P-As, Fe-P samt Fe-Mn utförd i Microsoft Excel redovisas i Figur 9. Regressionskoefficienten (R^2) och dess signifikans (p) beräknad i Minitab mellan parametrarna är Fe-As ($R^2=0,575$, $p= <0,001$), P-As ($R^2=0,564$, $p= <0,001$), Fe-P ($R^2=0,462$, $p= <0,001$) samt Fe-Mn ($R^2=0,386$, $p= <0,001$), se Figur 9.

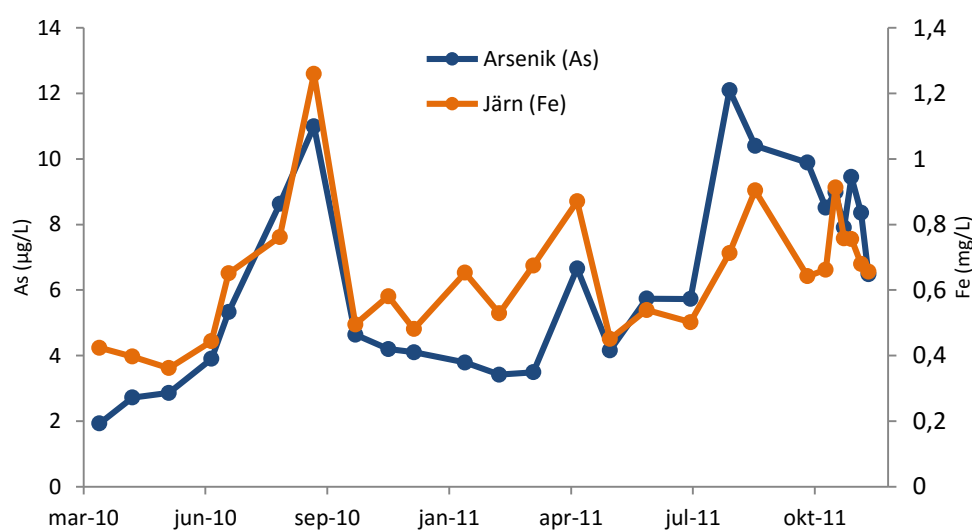


Figur 9. Regressionsanalys med R^2 -värde mellan Fe-As, P-As, Fe-P och Fe-Mn, 2010-2011. $n=26$

4.5 Samvariation mellan arsenik, järn, mangan och fosfor

4.5.1 Arsenik och järn

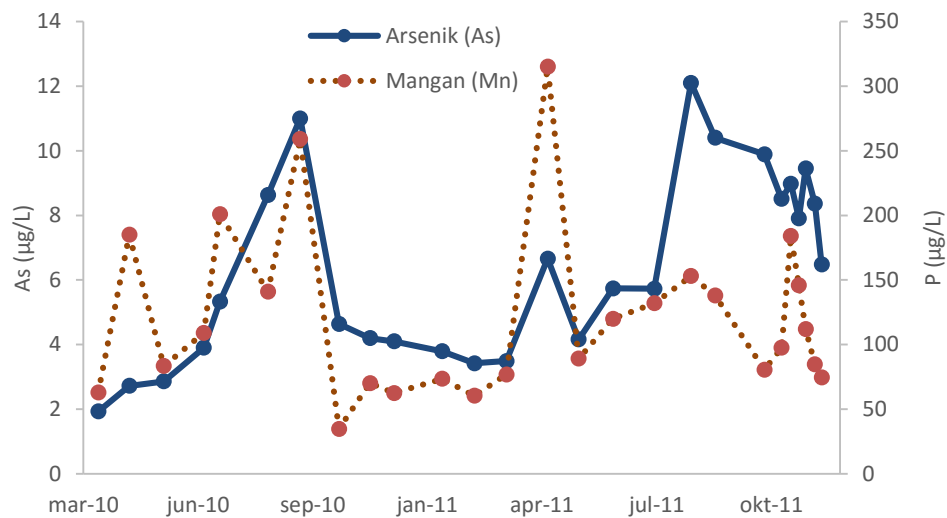
Halten arsenik och järn uppvisar ett likartat mönster, se Figur 10. Högst halter arsenik och järn uppträder i augusti/september 2010 och 2011. En viss förhöjning av halterna syns även i april 2011, se Figur 10. Den signifikanta korrelationskoefficienten av arsenik och järn visar $r=0,75$ vilket tolkas som en stark korrelation. Regressionsanalysen av järn och arsenik visar $R^2=0,575$. Detta tolkas som att 57,5 % av den förhöjda halten arsenik kan förklaras av den förhöjda halten järn enligt Grandin (2002).



Figur 10. Halten arsenik och järn i Lillesjöns utlopp, 2010-2011. n=26

4.5.2 Arsenik och mangan

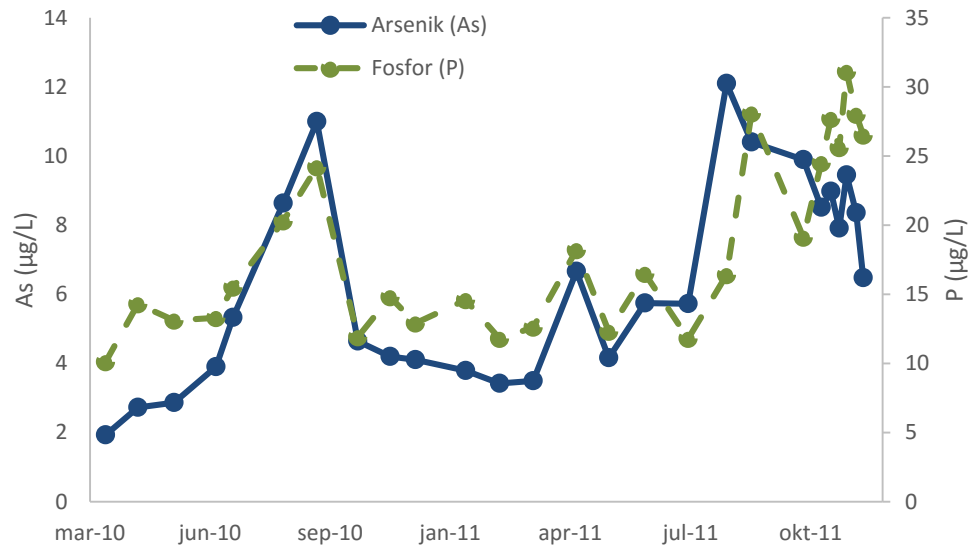
Halten arsenik och mangan i Lillesjöns utlopp uppvisar ett likartat mönster mellan mars 2010 och juli 2011, se Figur 11. Mellan mars och juni 2011 uppvisar mangan en topp (~300 µg/L) i april där också halten arsenik ökar något. Korrelationskoefficient mellan arsenik och mangan är signifikant på $r=0,398$ för mätningarna vilket tolkas som en måttligt stark korrelation, se Tabell 1.



Figur 11. Halten arsenik och mangan i Lillesjöns utlopp, 2010-2011. n=26

4.5.3 Arsenik och fosfor

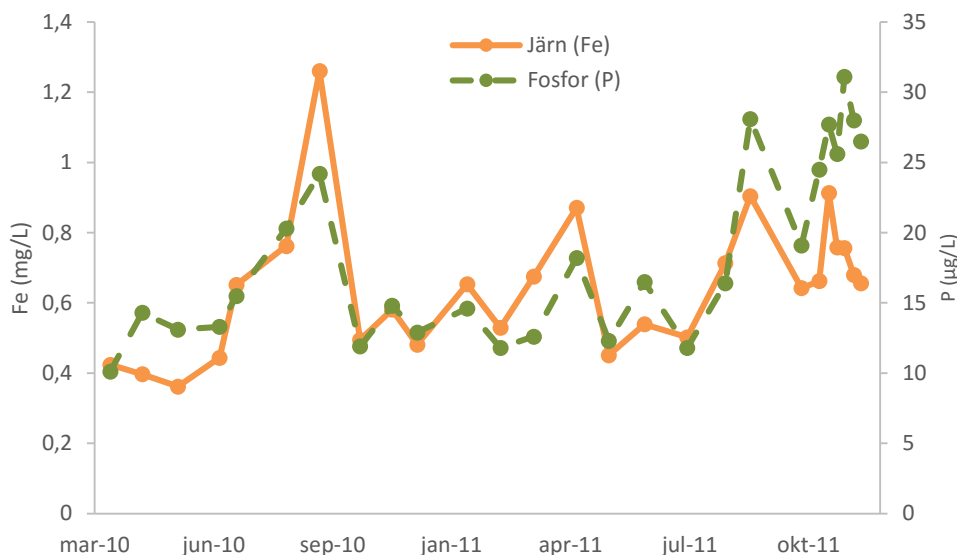
Halten arsenik och fosfor uppvisar ett likartat mönster under mätperioden 2010-2011, se Figur 12. Tre sammanfallande toppar av arsenik och fosfor observeras i augusti/september 2010, april 2011 och augusti/september 2011. Korrelationskoefficienten r är signifikant på 0,751 och regressionskoefficienten R^2 är 0,564.



Figur 12. Halten arsenik och fosfor i Lillesjöns utlopp, 2010-2011. n=26

4.5.4 Järn och fosfor

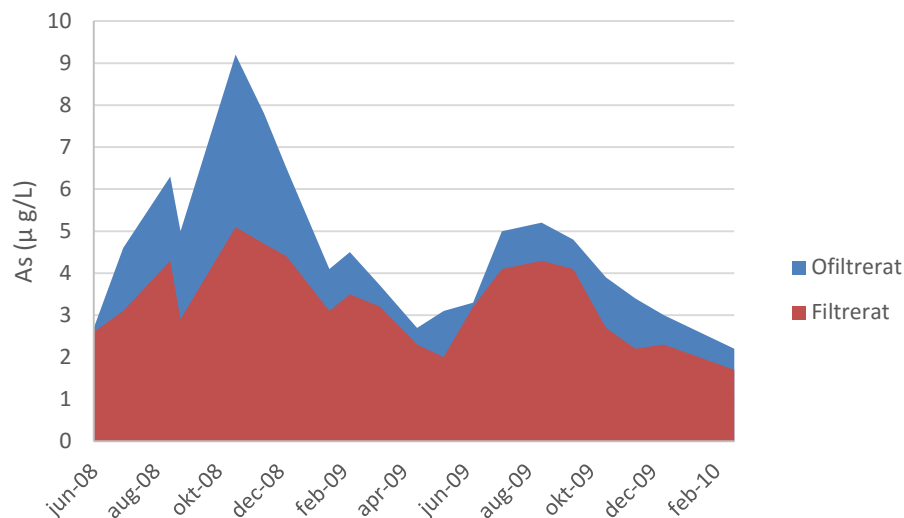
Halten järn och fosfor uppvisar ett likartat mönster under mätperioden 2010-2011, se Figur 13. Korrelationskoefficienten mellan järn och fosfor är signifikant på 0,680, se Tabell 1. Regressionskoefficienten R^2 är 0,462 för mätningarna, se Figur 9.



Figur 13. Halten järn och fosfor i Lillesjöns utlopp, 2010-2011. n=26

4.6 Halt löst och partikulärt bunden arsenik

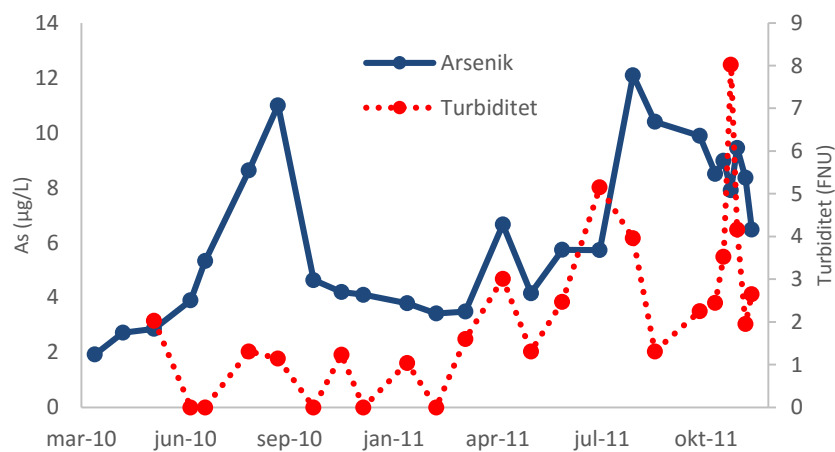
För att undersöka hur stor del av arseniken som var löst eller bunden till små kolloidala partiklar ($<0,45\mu\text{m}$) respektive bunden till större partiklar ($>0,45\mu\text{m}$) nyttjades tidigare provtagning (mellan år 2008-2010) från referensundersökningen. Där mättes halten arsenik i ofiltrerade respektive filtrerade prover. Filtreringen gjordes med $0,45\mu\text{m}$ filter, fördelningen arsenik redovisas i Figur 13. Ett t-test över arsenikhalten i ofiltrerade och filtrerade prover ($n=20$) visar en statistiskt signifikant medelskillnad ($p=0,01$) på $1,260\mu\text{g/L}$ mellan ofiltrerade respektive filtrerade prover. Generellt befinner sig den största delen (cirka 70 %) av arseniken löst ($<0,45\mu\text{m}$), se Figur 14.



Figur 14. Fördelningen arsenik i ofiltrerade respektive filtrerade prover från Lillesjöns utlopp, 2008-2010

4.7 Arsenik och turbiditet

Halten arsenik plottat mot turbiditet redovisas i Figur 15. Turbiditeten är som högst i november 2011 (8 FNU). En sammanfallande ökning av arsenik och turbiditet observeras i april 2011. Korrelationen mellan arsenik och turbiditet var inte signifikant. Ingen signifikant korrelation mellan turbiditet och övriga parametrar fanns, se Tabell 1.



Figur 15. Halten arsenik och turbiditet i Lillesjöns utlopp, 2010-2011. n=26

5 Diskussion

5.1 Fysikalkemisk analys av Lillesjön

Ett skikt med avseende på temperatur och syremättnad kan anas på 3-4 meters djup, se Figur 8. Skiktet grundar sig på vattnets egenskaper med avseende på densitet. Fenomenet kallas för termisk stratifiering/skiktning och uppstår då ytligare vatten erhåller en större mängd solenergi än djupare vatten och således värms upp (Wetzel 2001, ss.74-77). Det ytliga varmare vattnets densitet sjunker och stabiliseras ovanpå det djupare, kallare vattnet med högre densitet. Skiktet, eller metalimnion, skiljer den ovanpå liggande vattenmassan epilimnion från den undre hypolimnion. Dessa vattenmassor blandas inte om förrän en jämn temperatur råder i hela vattenpelaren vilket brukar inträffa på höst och vår på svenska breddgrader (ibid.). Då organiskt material från primärproduktionen under sommaren tillförs djupare liggande vatten konsumeras syre under nedbrytning av det organiska materialet. Respirationen kan leda till att relativt beständiga syrefattiga/fria förhållanden skapas i hypolimnion tills sjöar blandas om (Wetzel 2001, ss. 151-158).

2010, 2011 och 2012 går syremättnaden mot 0 % från omkring fyra meters djup i Lillesjön. 2011, när man mätt ner till sex meters djup, är syremättnaden 0 %. Golder Associates (2012) utförde mätningar på temperatur, syremättnad samt redox i september 2010. Temperatur, syremättnad och redox var då homogen i hela vattenpelaren. Temperaturen var 13 °C, syremättnaden omkring 90 % och redox omkring 450 mV (Golder Associates 2012, figur 9, 13 och 17). De förändrade förhållandena jämfört med en månad tidigare (augusti) samma år när sjön uppvisade en skiktning med avseende på temperatur och syremättnad kan ses som en indikation på att sjön i september genomgick omblandning. Högst halter arsenik (augusti/september) sammanfaller med de två lägre pH-värdena som mätts i september 2010 och 2011, se Figur 7. pH-värdet är då omkring 6,5. Den låga syremättnaden vid botten i Lillesjöns mitt under augusti tillsammans med de låga pH-värdena i september kan ses som en indikation på att intensiv nedbrytning av organiskt material sker i Lillesjön på sensommaren. Under nedbrytningen konsumeras syre och koldioxid bildas som löser sig som kolsyra i vattnet och sänker pH-värdet.

5.2 Säsongsvariation av arsenik i Lillesjön

Medelhalten arsenik månadsvis i Lillesjöns utlopp mellan 2008 och 2016 uppvisar en tydlig säsongsvariation med högst halter i augusti och september där arsenikhalten är runt 8 µg/L, se Figur 5. Halten arsenik mellan mars 2010 och december 2011

avvek inte nämnvärt från det säsongsmönster som uppträdde mellan 2008-2016, se Figur 6. Halterna 2010-2011 är som högst i september 2010 (11 µg/L) och 2011 (12 µg/L) för att under hösten sjunka och stabiliseras till tidig vinter och vår. De högre värdena ligger över det av Livsmedelsverkets uppsatta gränsvärde för arsenik i dricksvatten på 10 µg/L (Livsmedelsverket 2016). Barringer et al. (2010) beskriver ett liknande mönster som det som uppträder i Lillesjön i en grund, eutrof sjö i New Jersey, USA. Där steg halterna under de varma sommarmånaderna från ~3 µg/L i början av juni till ~25 µg/L i september. Under hösten sjönk halterna för att stabiliseras till tidig vår. As(V) var den dominerande formen i den fria vattenmassan, dock förekom As(III) som den övervägande formen i vissa bottenprover (Barringer et al. 2010).

Även Aggett och O'Brien (1985) redovisar ett liknande scenario i sjön Ohakuri i Nya Zeeland. Halterna arsenik ökar där under de varma månaderna i de djupare, syrefattiga delarna när sjön är stratifierad för att sedan spridas ut till hela vattenmassan under omrörningen. De fann att stratifieringen och den åtföljande omrörningen bidrog till en temporär ökning på 10-20 % av arsenik i hela sjön (Aggett & O'Brien 1985). Också Deng et al. (2014) visar högst halter total arsenik under sommarmånaderna i Poyangsjön i Kina. Samtliga studier relaterar den förhöjda halten av arsenik under de varma och syrefattiga perioderna i sjön till reduktion och upplösning av järnoxidhydroxider i sedimenten till vilken arsenik är bunden (Barringer et al. 2010; Aggett & O'Brien 1985; Deng et al. 2014).

5.3 Anaerob mekanism för frigörelse av arsenik

En tänkbar förklaring till de förhöjda halterna arsenik i Lillesjöns utlopp i augusti och september är en anaerob mekanism för frigörelse av arsenik. Den låga syremättningen i Lillesjöns mitt i augusti, se Figur 8, indikerar att nedbrytningen av organiskt material i Lillesjön är stor på sensommaren. Bristen på syre, som härstammar från nedbrytning av organiskt material, leder till att alternativa elektronmottagare måste nyttjas och två tänkbara scenarion kan då utspelas.

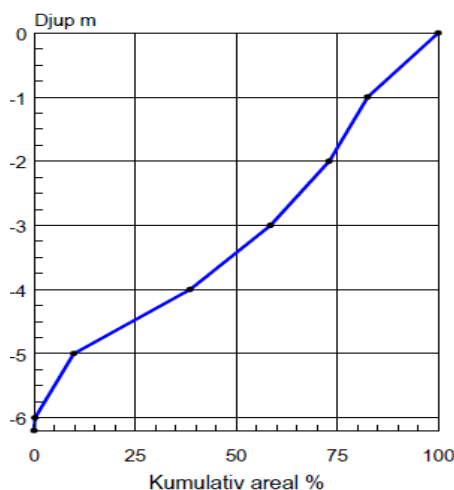
Det första är att As(V) agerar oxidationsmedel och reduceras till As(III). As(III) binder sämre till partikelytor och kan på det sättet diffundera från sedimentens porvatten ut i den fria vattenmassan mot en koncentrationsgradient. Höhn et al. (2006) visade på förekomst samt aktivitet från As(V) reducerande bakterier vid sidan av andra anaeroba mikroorganismer i en reducerande arsenikrik sediment/bottenmiljö vilket bidrog till en ökad halt arsenik i sedimentens porvatten i Cape Cod, USA.

Det andra scenariot är att de partikelytor som arsenik är adsorberad till förändras eller löses upp under de syrefria och reducerande förhållandena. Framförallt järn(III)oxidhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) har visat sig vara en effektiv och kvantitativt viktig adsorbent av arsenik som kan påverka dess mobilitet i akvatiska system (Widerlund & Ingri 1995; Barringer et al. 2010; Belzile & Tessier 1990; Agget & O'Brien 1985). Fe(III) reduceras naturligt i kraftigt reducerande miljöer, detta kan dock ta lång tid. Reaktionen kan avsevärt snabbas på genom att mikrober under sin energitvinning katalyserar reduktionen av Fe(III) till Fe(II) under oxidationen av organiskt material (Höhn et al. 2006; Borch et al. 2010). Arsenik och järn samvarierar väl under mätperioden 2010-2011, se Figur 10. Den starka signifikanta korrelationen och regressionskoefficienten mellan As-Fe ($r=0,75$, $R^2=0,575$) tyder på att dessa två ämnen är sammankopplade och att den ökade halten arsenik kan vara en konsekvens av reduktion och upplösning av järn(III)oxidhydroxider på grund av de syrefattiga förhållandena i Lillesjön under augusti och september.

Fosfor, eller fosfat i löst form, delar kemiska egenskaper med arsenik och de konkurrerar om bindning till samma ytor (Adriano 2001, s 253; Hashem et al. 2015). Sjöars sediment är under oxiderande förhållanden en sänka för fosfat. Under anaeroba betingelser med förändrade redox-förhållanden kan sedimenten agera en källa för fosfat i den fria vattenmassan genom att de partiklar (såsom järn och manganoxidhydroxider) som fosfat är bunden till reduceras och löses upp (Wetzel 2001, ss. 251-252). Arsenik och fosfor samvarierar väl under mätperioden, se Figur 11, och den signifikanta korrelationen och regressionskoefficienten mellan arsenik och fosfor ($r=0,751$, $R^2=0,562$) tyder på en gemensam mekanism för frigörelse. Även halten järn och fosfor samvarierar väl under mätperioden, se Figur 13. Den signifikanta korrelationen och regressionskoefficienten mellan Fe-P ($r=0,680$, $R^2=0,462$) tyder på att järn också reglerar halten fosfor i Lillesjön.

Hartland et al. (2015) studerade en sjö i Nya Zeeland och fann starka korrelationer mellan arsenik, fosfor, järn och mangan. Under de varma månaderna var sjöns hypolimnion anaerob och halterna arsenik, fosfor, järn och mangan steg med en faktor 1-2. Halthöjningen sammankopplades med reduktion och upplösning av järn och manganoxidhydroxider till vilka arsenik och fosfor var bundna (Hartland et al. 2015). Span et al. (1992) undersökte sedimentens roll i fosforcykeln i Luganosjön i Italien. Sjöns hypolimnion var anaerob från juni till november. Halten fosfor i vattnet ökade med tiden och styrdes av reduktionen av järn- och manganoxidhydroxider i de ytliga sedimenten. Vid anaeroba betingelser löstes metalloxidhydroxiderna upp och fosfat tillsammans med löst järn och mangan diffunderade ut från sedimenten till den fria vattenmassan (Span et al. 1992).

Den svaga men signifikanta ($p < 0,05$) korrelationen mellan arsenik och mangan ($r = 0,398$) tyder på att arseniks bärarfas i Lillesjön främst är oxidhydroxider av järn då dessa ämnen samvarierar i en högre grad. Dock pekar den måttligt starka signifikanta korrelationen och regressionskoefficienten mellan järn och mangan ($r = 0,620$, $R^2 = 0,386$) på att förekomst av dessa ämnen regleras av samma processer.



Figur 16. Kumulativ areal av sjödjup i Lillesjön. Återanvänd med tillstånd från Anders Svahnberg, Myrica AB.

Den uppmätta syremättningen i Lillesjöns mitt under 2010, 2011, 2012 visar en skiftning på cirka 4 meters djup där syremättningen går mot 0 % mot botten, se diskussion under rubrik 5.1 Fysikalkemisk analys av Lillesjön. Lodkarta över Lillesjön, se Figur 16, visar att omkring 37 % av sjöns kumulativa areal ligger på och under 4 meters djup.

5.4 Alternativa mekanismer för frigörelse av arsenik i Lillesjön

Golder Associates (2012) lägger i rapporten Riskbedömning fram två processer, resuspension samt diffusion och metallvandring som styr frigörelsen av arsenik i Lillesjön. Resuspension, eller omrörning av sediment kan utföras av organismer eller vara fysikaliskt inducerad av vind. Jaldemark (2012) utförde beräkningar som tyder på att vindinducerad resuspension inte sker i Lillesjön. Den biologiska resuspensionen sker genom bioturbation då sedimentlevande organismer såsom larver och kräftor eller födosökande fiskar rör om i sedimenten (Wetzel 2001, ss. 257-258). Utifrån Länsstyrelsen i Jönköpings nätprovfiske 2006 konstaterades att fiskbiomassan i sjön var fyra gånger över referensvärdet. Fisksamhället bestod av fyra arter; abborre, gädda, mört och sutare. Karpfiskarna mört och sutare söker föda på botten

och kan på det sättet störa sedimenten och orsaka resuspension av partiklar (Nyström 2013). I Naturvårdsverkets rapport (2003) nämns bioturbation och dess påverkan på föroreningars spridning från sediment till vattnet. Bioturbationen sägs vara som störst under sensommaren i Sverige då djurtätheten är som högst (Naturvårdsverket 2003, ss.21-22). Den låga syremättningen i Lillesjöns mitt i augusti torde göra bottenmiljön otrivsbar för de potentiellt bioturberande fiskarna som finns i Lillesjön.

Schaller (2014) visade i sitt experiment med och utan bioturberande fjädermygglarver (*Chironomidae spp.*) i sötvattens-sediment att arsenik initialt förekom i högre koncentrationer i vattnet på grund av bioturbation för att sedan sjunka och stabiliseras. Koncentrationen arsenik i det obehandlade experimentet var lägre och stabil under experimentets gång. Koncentrationen var betydligt högre i det fjädermygglarv-behandlade provet än i det utan vilket tyder på att bentiska organismer kan påverka flödet av arsenik från sediment ut till den fria vattenmassan. Schaller (2014) föreslår vidare att bioturbation kan påverka arseniks tillgänglighet i sedimenten men att förhållanden som redox och pH i vattnet avgör vilken koncentration det blir i den fria vattenmassan. Huser et al. (2015) presenterar i sin studie att halten fosfor, härstammande i sediment, kraftigt ökade uppåt i sedimentprofilen på grund av bioturbation av karp (*Cyprinus Carpio*) i en grund sjö i USA. Inget samband mellan förhöjd halt fosfor i vattenmassan och bioturbation kunde observeras, dock gjordes fosfor mer tillgänglig genom transport upp mot sedimentytan (Huser et al. 2015).

De värden som analyserats i uppsatsen härstammar från prover som analyserats ofiltrerade och inkluderar således både löst och partikulärt bunden arsenik mellan mars 2010 och december 2011. För att uppskatta andelen löst respektive partikulärt bunden arsenik nyttjades data från referensprovtagningen mellan 2008-2010. En signifikant skillnad fanns mellan ofiltrerade och filtrerade prover och över hela mätperioden förelåg cirka 70 % av arseniken som löst eller associerat till kolloidala partiklar ($<0,45 \mu\text{m}$), se Figur 14. Resultatet kan eventuellt extrapoleras med försiktighet till mätperioden 2010-2011 och då ses som en indikation på att majoriteten arsenik föreligger löst eller bunden till kolloidala partiklar ($<0,45 \mu\text{m}$). Roberts et al. (1995) fann i sitt experiment med karp att turbiditeten i vattnet avsevärt höjdes som en funktion av resuspensionen av partiklar genom bioturbation. Korrelationsanalyserna mellan turbiditet och övriga parametrar 2010-2011 gav inget signifikant resultat, se tabell 1. Samvariationen mellan arsenik och turbiditet 2010-2011 är knapp vilket pekar på att vattnets grumlighet inte var relaterat till halten arsenik, se Figur 15. Detta pekar på att förekomst av arsenik i Lillesjöns vatten 2010-2011 inte direkt kan

kopplas till resuspension av partiklar då en högre turbiditet i augusti och september vore att vänta.

5.5 Förslag till framtida studier av Lillesjön

Mätningar av halterna arsenik, järn, mangan och fosfor har utförts på ofiltrerade prover vilket medför att både partikulärt bundna och lösta fraktioner av ämnena har analyserats. För att möjliggöra analys om de ökade halterna består av partikulärt bundna eller lösa fraktioner av ämnena föreslås därmed att mätningar bör utföras på både ofiltrerade samt filtrerade vattenprover från Lillesjön. På det sättet kan information erhållas om den potentiella bioturbationen resulterar i att partikulärt bunden eller löst arsenik frigörs i sjön. Vidare skulle även information om hur halten suspenderade ämnen varierar under året kunna ge information om partikelhalten är högre i augusti och september än resterande delar av året.

Lodkartan, se Figur 16 i kapitel 5.3, visar att omkring 37 % av Lillesjöns kumulativa areal ligger på och under fyra meters djup. Utifrån mätningarna av syremättnad i augusti 2010, 2011 och 2012, se Figur 8, går syremättnaden mot 0 % från fyra meters djup. Om en anaerob mekanism ligger bakom frigörelsen och säsongsvariationen av arsenik i Lillesjön kan kompletterande mätningar av syremättnad utföras. Då bara en dryg tredjedel av sjön är djupare än 4 meter, se Figur 16, kan mätningar av syremättnad göras på fler platser i sjön än bara i djuphålan i Lillesjöns mitt. Genom en sådan kartläggning av den eventuella syrebristens utbredning kan dess bidrag till den totala frigörelsen av arsenik kvantifieras och sättas i relation till exempelvis den arsenik som genom resuspension av sediment frigörs i Lillesjön. En försöksupställning med sedimentprover från Lillesjön hade skänkt värdefull information kring hur arsenikhalterna i vattnet varierar under olika kemiska förhållanden såsom syremättnad, temperatur, pH och vid tillsats av fosfor.

5.6 Åtgärdsförslag till Lillesjön

Martin och Pedersen (2004) studerade förhållandet mellan trofisk status, redox i sediment och arseniks mobilitet i sjön Balmer i Kanada. Enligt Martin och Pedersen (2004) leder ett minskat syrebehov vid sediment-vatten området till att ett tjockare syresatt lager bildas vilket har en större kapacitet att ”fånga upp” uppdiffunderande arsenik från sedimenten genom adsorption till metalloxidhydroxider av järn och mangan. Vidare föreslår Martin och Pedersen (2004) att genom att minska tillförseln av fosfor och kväve som gynnar en högre primärproduktion kommer nedbrytningen och således syrebehovet att minska vid botten i sjön och bidra till en effektivare

mekanism för fastläggning av arsenik (Martin & Pedersen 2004). Enligt Golder Associates (2012) går Lillesjön mot ett mer eutroft tillstånd vilket kan tänkas påverka hur flödet av arsenik kommer att se ut i framtiden. Högre primärproduktion bidrar till ett större syrgasbehov i bottenmiljön vilket kan, utifrån föreliggande examensarbete, utlösa en anaerob mekanism för arseniks frigörelse. För att komma till bukt med problematiken med syrebristen i Lillesjön under sensommaren kan artificiell syresättning övervägas och utvärderas utifrån den försöksuppställning som föreslås i kapitel 5.5. Andra, alternativa åtgärder, kan exempelvis vara att tillsätta arsenik-adsorberande ämnen till sjön som kan binda upp den arsenik som föreligger löst i vattnet. I en extensiv granskning utförd av Mohan och Pittman Jr. (2007) utvärderas flertalet adsorbenter av arsenik som kan tillföras ett vatten som är förorenat av arsenik. Om en sådan åtgärd blir aktuell bör den först utvärderas i laboratoriemiljö för att sedan skalas upp till in-situ försök i en begränsad del av Lillesjön.

6 Slutsats

Halten arsenik i Lillesjön varierade mellan 3-12 µg/L mellan mars 2010 och december 2011 med högst halter i augusti/september båda åren. Utifrån databearbetning av erhållen rådata kopplat med litteraturstudie dras slutsatsen att det finns stöd för en anaerob mekanism för arseniks frigörelse och förhöjda halter i augusti och september. Litteraturstudien visade att förekomsten och tillgängligheten av arsenik i mark och sediment är intimt sammankopplat med redox-känsliga oxidhydroxider av framförallt järn och mangan. Mätningar av syremättnad i Lillesjöns mitt i augusti visar att syrefria bottenar finns. Signifikanta positiva korrelationer mellan halterna Fe-As och Mn-As indikerar att halten arsenik är kopplad till förekomsten av järn och mangan. Signifikanta korrelationer fanns även mellan Fe-P och As-P vilket tyder på att även halten av det kemiskt lika fosfor påverkas av förekomsten av järn. Ingen signifikant korrelation uppträdde mellan turbiditet och övriga parametrar vilket tyder på att vattnets grumlighet inte är kopplat till halten arsenik i Lillesjöns vatten. Hypotesen om att det finns andra mekanismer än bioturbation som reglerar halten arsenik i Lillesjön kan därmed inte förkastas. För att i mer detalj utvärdera en anaerob mekanism för arseniks frigörelse kan en försöksuppställning med sedimentprover från Lillesjön sättas upp där halten arsenik mäts under olika kemiska förhållanden. Kompletterande mätningar av syremättnad kan också utföras för att skänka information kring hur stor del av sjön som är syrefattig under sensommaren.

Litteraturförteckning

Adriano, D.C. (2001). *Trace Elements In Terrestrial Environment: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2. uppl. New York: Springer-Verlag.

Aggett, J. & Kriegman, M. (1988). The extent of formation of arsenic(III) in sediment interstitial waters and its release to hypolimnetic waters in Lake Ohakuri. *Water Research*, vol. 22 (4). ss. 407-411. Tillgänglig: <http://www.science-direct.com/science/article/pii/0043135488900346> [2016-04-26]

Aggett, J. & O'Brien, G.A. (1985). Detailed model for the mobility of arsenic in lacustrine sediments based on measurements in Lake Ohakuri. *Environmental Science & Technology*, vol. 19 (3). ss. 231-238. Tillgänglig: <http://dx.doi.org/10.1021/es00133a002> [2016-04-25]

Barringer, J.L., Szabo, Z., Wilson, T.P., Bonin, J.L., Kratzer, T., Cenno, K., Romagna, T., Alebus, M. & Hirst, B. (2010). Distribution and seasonal dynamics of arsenic in a shallow lake in northwestern New Jersey, USA. *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 33 (1). ss. 1-22. Tillgänglig: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10653-010-9289-7> [2016-04-10]

Belzile, N. & Tessier, A. (1990). Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 54 (1). ss. 103-109.

Berggren Kleja, D., Elert, M., Gustafsson, J.P., Jarvis, N. & Norrström, A.C. (2006). *Metallens mobilitet i mark*. Stockholm: Naturvårdsverket (Hållbar sanering, rapport 5536). Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5536-4.pdf?pid=3157> [2016-03-24]

Borch, T., Kretzschmar, R., Kappler, A., Cappellen, P., Ginder-Vogel, M., Voegelin, A. & Campbell, K. (2010). Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environmental Science & Technology*, vol. 44 (1). ss. 15-23. Tillgänglig: <http://dx.doi.org/10.1021/es9026248> [2016-04-14]

Brannon, J.M. & Patrick, W.H. (1987). Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments. *Environmental Science & Technology*, vol. 21 (5). ss. 450-459. Tillgänglig: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00159a005> [2016-04-09]

Branzén, H., Vestin, J. & Berggren Kleja, D. (2013). *Utvärdering av grundvatten-provtagning för pH- och redoxkänsliga ämnen*. Statens geotekniska institut, SGI. Publikation 5, Linköping. Tillgänglig: <http://www.swedgeo.se/globalassets/publikationer/sgi-publikation/sgi-p5.pdf> [2016-04-08]

Deng, T., Wu, Y., Yu, X., Guo, Y., Chen, Y.W. & Belzile, N. (2014). Seasonal variations of arsenic at the sediment–water interface of Poyang Lake, China. *Applied Geochemistry*, vol. 47. ss. 170-176. Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292714001292> [2016-04-28]

DGE mark och miljö (2012-12-18). *Saneringen i Grimstorp snart avslutad*. Tillgänglig: <http://www.dge.se/sanering-i-grimstorp-snart-avslutad/> [2016-05-03]

Eriksson, J., Dahlin, S., Nilsson, I. & Simonsson, M. (2011). *Marklära*. 1. uppl. Lund: Studentlitteratur.

Golder Associates (2012). *Huvudstudie Lillesjön: Riskbedömning*. Golder Associates AB, Stockholm. Uppdragsnummer: 0951242095.

Grandin, U. (2002). *Dataanalys och hypotesprövning för statistikanvändare*. Naturvårdsverket, Stockholm. Tillgänglig: http://miljostatistik.se/filer/Grandin_2003_Statistik_v20120105.pdf [2016-04-19]

Hartland, A., Andersen, M.S., Hamilton, D.P. (2015). Phosphorus and arsenic distributions in a seasonally stratified, iron- and manganese-rich lake: microbiological and geochemical controls. *Environmental Chemistry*, vol. 12 (6). ss. 708-722. Tillgänglig: <http://dx.doi.org/10.1071/EN14094> [2016-05-05]

Hashem, M.A., Toda, K. & Ohira, S-I. (2015). Leaching behavior of arsenite and arsenate from the contaminated sediment by the effect of phosphate ion under anaerobic conditions. *Environmental Earth Sciences*, vol. 74 (1). ss. 737-743. Tillgänglig: <http://link.springer.com/article/10.1007/s12665-015-4078-3> [2016-05-10]

Huser, B.J., Bajer, P.G., Chizinsky, C.J. & Sorensen, P.W. (2015). Effects of common carp (*Cyprinus carpio*) on sediment mixing depth and mobile phosphorus mass in the active sediment layer of a shallow lake. *Hydrobiologia*, vol. 763 (1). ss. 23-33. Tillgänglig: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10750-015-2356-4> [2016-04-28]

Höhn, R., Isenbeck-Schröter, M., Kent, D.B., Davis, J.A., Jakobsen, R., Jann, S., Niedan, V., Scholz, C., Stadler, S. & Tretner, A. (2006). Tracer test with As(V) under variable redox conditions controlling arsenic transport in the presence of elevated ferrous iron concentrations. *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 88 (1-2). ss. 36-54. Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772206001100> [2016-04-25]

Jaldemark, B. (2012). *PM - Orsaker till resuspension av arsenik i Lillesjön*. Länsstyrelsen i Jönköpings län.

Kinniburgh, D.G. & Smedley, P.L. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, vol. 17 (5). ss. 517-568. Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292702000185> [2016-03-28]

Livsmedelsverket (2016-03-11). *Arsenik*. Tillgänglig: <http://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/onskade-amnen/metaller1/arsenik/> [2016-04-05]

Länsstyrelsen i Jönköpings län (2014). *Miljömål för Jönköpings län*. Tillgänglig: <http://www.lansstyrelsen.se/jonkoping/SiteCollectionDocuments/Sv/miljo-och-klimat/miljomal/Milj%C3%B6m%C3%A5l%20f%C3%B6r%20J%C3%B6nk%C3%B6pings%20l%C3%A4n.pdf> [2016-05-03]

Länsstyrelsen i Jönköpings län (2015). *PM från Naturavdelningen: Sammanställning av resultat från yt- och grundvattenprovtagning vid Grimstorps f.d. impregneringsaläggning*.

Martin, A.J. & Pedersen, T. (2004). Alteration to lake trophic status as a means to control arsenic mobility in a mine-impacted lake. *Water Research*, vol. 38 (20). ss. 4415-4423. Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404004221> [2016-05-11]

Mohan, D. & Pittman Jr, C. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142 (1-2). ss. 1-53. Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407000349> [2016-05-16]

Naturvårdsverket (2006). *Efterbehandling av förorenade sediment – en vägledning*. Stockholm: Naturvårdsverket (Rapport 5254). Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5254-3.pdf> [2016-04-29]

Naturvårdsverket (2007). *Status, potential och kvalitetskrav för sjöar, vattendrag, kustvatten och vatten i övergångszon - En handbok om hur kvalitetskrav i ytvattenförekomster kan bestämmas och följas upp*. Stockholm. Naturvårdsverket (Handbok 2007:4). Tillgänglig: <https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-0147-6.pdf> [2016-04-27]

Naturvårdsverket (2016). *Miljömål – Hur miljön mår och hur arbetet med Sveriges miljömål går*. Tillgänglig: <http://www.miljomal.se/> [2016-05-20]

Nyström, P. (2013). *Biomanipulering i Lillesjö - Ett PM för att minska resuspensionen av arsenik*. På uppdrag av Golder Associates AB.

Nässjö kommun (2016). *Saneringen i Grimstorp och Lillesjön*. Tillgänglig: <http://www.nassjo.se/Specialsidor/Aktuella-projekt/Saneringen-i-Grimstorp> [2016-05-03]

Roberts, J., Chick, A., Oswald, L. & Thompson, P. (1995). Effect of carp, *Cyprinus carpio* L., an exotic benthivorous fish, on aquatic plants and water quality in experimental ponds. *Marine and Freshwater Research*, vol. 46 (8). ss. 1171-1180. Tillgänglig: <http://www.publish.csiro.au/paper/MF9951171> [2016-05-10]

Schaller, J. (2014). Bioturbation/bioirrigation by *Chironomus plumosus* as main factor controlling elemental remobilization from aquatic sediments? *Chemosphere*, vol. 107. ss. 336-343. Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565351400023X> [2016-04-28]

Signes-Pastor, A., Burló, F., Mitra, K. & Cabonell-Barrachina, A.A. (2007). Arsenic biogeochemistry as affected by phosphorus fertilizer addition, redox potential and pH in a west Bengal (India) soil. *Geoderma*, vol. 137 (3-4). ss. 504-510. Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706106002977> [2016-04-28]

Span, D., Dominik, J., Lazzaretti, M.A. & Vernet, J.P. (1992). The role of sediments in the phosphorus cycle in Lake Lugano. I. Geochemical approach. *Aquatic Sciences*, vol. 54 (3-4). ss. 277-284. Tillgänglig: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00878141> [2016-04-29]

Sveriges geologiska undersökning, SGU (2005). *Mineralmarknaden, tema: arsenik*. Uppsala: SGU (Mineralmarknaden, 2005:4). Tillgänglig: <http://resource.sgu.se/produkter/pp/pp2005-4-rapport.pdf> [2016-03-30]

Wetzel, R.G. (2001). *Limnology*. 3. uppl. San Diego: Academic Press.

Widerlund, A. & Ingri, J. (1995). Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden. *Chemical Geology*, vol. 125 (3-4). ss. 185-196. Tillgänglig: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925419500073U> [2016-04-14]

WHO (2012-12). *Arsenic*. Tillgänglig: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en/> [2016-04-04]

Bilaga 1 – Halt fosfor, mangan, arsenik och järn samt pH och turbiditet mellan mars 2010-december 2011, Lillesjöns utlopp

Datum	Fosfor (µg/L)	Mangan (µg/L)	Arsenik (µg/L)	Järn (mg/L)	pH	Turbiditet (FNU)
2010-03-23	10,1	63	1,93	0,424	-	-
2010-04-19	14,3	185	2,72	0,397	6,8	-
2010-05-19	13,1	83,4	2,86	0,362	7,5	2,03
2010-06-23	13,3	109	3,9	0,444	7,5	0
2010-07-07	15,5	201	5,33	0,651	6,8	0
2010-08-18	20,3	141	8,63	0,762	6,39	1,31
2010-09-15	24,2	259	11	1,26	6,87	1,14
2010-10-19	11,9	34,8	4,64	0,495	-	0
2010-11-15	14,8	70,2	4,2	0,581	7,25	1,23
2010-12-06	12,9	62,5	4,1	0,481	7,4	-
2011-01-17	14,6	73,5	3,79	0,653	6,8	1,04
2011-02-14	11,8	60,4	3,42	0,529	6,7	-
2011-03-14	12,6	76,8	3,49	0,675	6,91	1,6
2011-04-19	18,2	315	6,66	0,871	7,06	3,01
2011-05-16	12,3	89,1	4,16	0,451	7,04	1,31
2011-06-15	16,5	120	5,74	0,539	7,27	2,47
2011-07-21	11,8	132	5,73	0,502	7,08	5,15
2011-08-22	16,4	153	12,1	0,713	6,41	3,96
2011-09-12	28,1	138	10,4	0,904	6,94	1,31
2011-10-25	19,1	80,6	9,89	0,642	7,15	2,25
2011-11-09	24,5	97,5	8,51	0,662	7,29	2,45
2011-11-17	27,7	184	8,98	0,913	7,21	3,53
2011-11-24	25,6	146	7,91	0,758	7,2	8,02
2011-11-30	31,1	112	9,45	0,756	6,9	4,16
2011-12-08	28	84,7	8,36	0,68	7,5	1,95
2011-12-14	26,5	74,6	6,48	0,656	-	2,65

Bilaga 2 – Temperatur och syremättnad i Lillesjöns mitt

Temperatur i ° C med djupet i Lillesjöns mitt i augusti 2010, 2011 och 2012

Djup	2010-08-23	2011-08-07	2012-08-14
0,5	18,8	17,6	17,0
1	18,7	17,6	17,0
2	18,6	17,6	16,8
3	18,3	17,6	16,8
4	18,2	17,5	16,7
5	17,7	17,2	16,1
6	-	17,1	-

Syremättnad i % med djupet i Lillesjöns mitt i augusti 2010, 2011, 2012

Djup	2010-08-23	2011-08-07	2012-08-14
0,5	85	69,3	63,0
1	84,7	67,2	58,0
2	84,5	66,1	50,0
3	80,9	66,1	50,0
4	69,0	65,1	38,0
5	11,6	40,6	1,0
6	-	0	-

Bilaga 3 – Halt arsenik i Lillesjöns utlopp 2008-2016

Arse- nik (µg/L)												
År	Jan	Feb	Mar	Apr	Maj	Jun	Jul	Aug	Sep	Okt	Nov	Dec
2008	-	-	-	-	-	2,7	4,6	6,3	-	9,2	7,8	7,8
	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-
2009	4,1	4,5	3,7	2,7	3,1	3,3	5	5,2	4,8	3,9	3,4	3
2010	1,9	1,7	1,93	2,72	2,86	3,9	5,33	8,63	11	4,64	4,2	4,1
	3											
2011	3,7	3,42	3,49	6,66	4,16	5,74	5,73	12,1	10,4	9,89	8,51	8,36
	9											
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8,98	6,48
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,91	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,45	-
2012	5,5	5,5	5,8	5	3,5	5,7	4	8,5	8,5	5,3	4,7	-
	5,5	5,2	4,8	4,4	4,4	3,9	6,6	9,2	7,6	4,8	6	-
	5	-	3,7	4	-	-	5,6	-	-	-	-	-
	5,2	-	4,2	-	-	-	7,8	-	-	-	-	-
	-	-	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2013	26	-	3,5	2,9	4,6	-	5,5	9,1	13	6	4,3	3,2
	-	-	-	4,8	-	-	5,5	-	-	-	-	-
2014	2,9	2,1	2,3	2,8	4,2	3,8	6,1	7,5	5,1	4,9	4,2	3,2
2015	2,4	2,5	2,2	3,1	3,1	4,4	4,5	6,5	5	3,4	2,9	3,4
2016	2,2	1,7	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-